



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 38 43 581 C 2

⑤① Int. Cl.⁸:
C 08 L 27/00
C 08 L 29/04
C 08 K 5/09
C 08 K 5/07
C 08 K 5/524
C 08 K 5/18
C 08 K 3/10

⑦① Aktenzeichen: P 38 43 581.0-43
⑦② Anmeldetag: 23. 12. 88
⑦③ Offenlegungstag: 13. 7. 89
⑦④ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 23. 12. 93

DE 38 43 581 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦⑤ Unionspriorität: ②② ③③ ③①

29.12.87 JP 336191/87

⑦⑥ Patentinhaber:

Nippon Gohsei Kagaku Kogyo K.K., Osaka, JP;
Kyowa Kagaku Kogyo K.K., Takamatsu, Kagawa, JP

⑦⑦ Vertreter:

Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipl.-Ing.;
Hrabal, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte,
40593 Düsseldorf

⑦⑧ Erfinder:

Akamatsu, Yoshimi, Amagasaki, Hyogo, JP; Miyata,
Shigeo, Takamatsu, Kagawa, JP; Kunieda, Makoto,
Hirakata, Osaka, JP; Takida, Hiroshi, Takatsuki,
Osaka, JP

⑦⑨ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

SU 5 14 002 ref. in Hochmolekularber. 77;
JP 53-1 29 278 ref. in Hochmolekularber. 1979;

⑤④ Halogen enthaltende thermoplastische Harzzusammensetzung

DE 38 43 581 C 2



Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Halogen enthaltende thermoplastische Harzzusammensetzung mit einer verbesserten Stabilität gegen anfängliche Verfärbung, Verfärbung bei der Alterung und Schwarzwerden.

Ein Halogen enthaltendes thermoplastisches Harz, wie z. B. Polyvinylchloridharz, geht beim Erhitzen zur Durchführung einer Schmelzverformung in eine Polyenstruktur über unter Eliminierung von Chlorwasserstoffsäure, wobei es gelb wird. Um die thermische Stabilität des Harzes zu verbessern, ist es üblich, eine Metallseife als Stabilisator dem Harz einzuverleiben. Da jedoch die Einarbeitung einer Stabilisator-Metallseife allein bei einem längeren Schmelzformverfahren zu einem sogenannten Metallverbrennen führen kann, das ein Schwarzwerden des Harzes hervorruft, ist es allgemeine Praxis, einen Hilfsstabilisator, wie z. B. Polyole (wie Pentaerythrit), organische Phosphorsäureester (wie Triphenylphosphit), Epoxyverbindungen (wie ein Epoxyharz vom Bisphenol A-Typ) und dgl. zuzusetzen.

Abgesehen von der obengenannten Technologie ist in der ungeprüften japanischen Patentanmeldung KOKAI 238345/1985 ein Material beschrieben, das einige gemeinsame Harzkomponenten mit dem erfindungsgemäßen Material hat, obgleich gemäß diesem Stand der Technik nicht die thermische Stabilität des Halogen enthaltenden thermoplastischen Harzes verbessert werden soll.

In der vorgenannten Patentliteratur ist eine Harzzusammensetzung beschrieben, die besteht aus (a) einem thermoplastischen Harz (einschließlich eines Polyvinylchloridharzes), (b) einem Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat und (c) einem Salz oder Oxid, das mindestens ein Element, ausgewählt aus den Gruppen I, II und III des Periodischen Systems der Elemente, enthält, und darin ist angegeben, daß diese Zusammensetzung eine deutliche Verbesserung in bezug auf die Verträglichkeit (Kompatibilität) gewährleistet.

Außerdem ist in der ungeprüften japanischen Patentanmeldung KOKAI 69955/1977 eine Polyvinylchlorid-Sperrschicht-Verpackungszusammensetzung beschrieben, die im wesentlichen besteht aus einem Gemisch von Polyvinylchlorid und 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Polyvinylchlorid, eines Ethylen-/Vinylalkohol-Copolymeren, das mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung einige gemeinsame Harzkomponenten enthält.

Die Verwendung einer Metallseife als Stabilisator in Kombination mit einem Hilfsstabilisator hat jedoch den Nachteil, daß dann, wenn es sich bei dem Hilfsstabilisator um ein Polyol handelt, die resultierende Zusammensetzung eine unzureichende Kompatibilität (Verträglichkeit) und Dispergierbarkeit besitzt, so daß ein Ausplattierungsphänomen (das Haften bzw. Kleben der Charge an der Walze) in der Walzenmischstufe unvermeidlich ist, daß dann, wenn der Hilfsstabilisator ein organischer Phosphorsäureester ist, er bei der Absorption von Feuchtigkeit hydrolysiert wird, wodurch er seinen erwarteten Effekt zum Teil verliert, und daß dann, wenn eine Epoxyverbindung als Hilfsstabilisator verwendet wird, das Gelbwerden und Ausplattieren nicht genügend inhibiert werden kann.

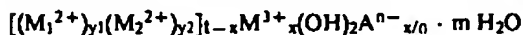
Von der in der ungeprüften japanischen Patentanmeldung KOKAI 238 345/1985 beschriebenen Zusammensetzung wird gesagt, daß sie eine verbesserte Kompatibilität (Verträglichkeit) aufweist, ihre thermische Stabilität ist jedoch noch verbesserungsfähig.

Die in der ungeprüften japanischen Patentanmeldung KOKAI 69 955/1977 beschriebene Zusammensetzung bringt eine verminderte Sauerstoffdurchlässigkeit bei gleichzeitiger Unterdrückung der Wasserdampfpermeation mit sich, sie besitzt jedoch eine schlechte Schmelzverformbarkeit und eine Verfärbung kann nur unzureichend verhindert werden, so daß sie für die praktische Verwendung ohne großen Wert ist. Da diese Zusammensetzung einen verhältnismäßig hohen Gehalt an dem Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren aufweist, weist sie außerdem nicht die charakteristischen Eigenschaften des Polyvinylchloridharzes auf, so daß ihr Anwendungsbereich beschränkt ist.

In der SU 514 002, referiert im Hochmolekularbericht 1977, werden Polyvinylchloridmassen beschrieben, die unter anderem ein Ethylen-Vinylacetat-Vinylalkohol-Copolymer und Komplexe aus Lauraten von Cadmium, Zink und Calcium als Stabilisatoren enthalten. Die thermische Stabilität dieser Massen ist jedoch nicht zufriedenstellend. In der JA 53-129 278, referiert im Hochmolekularbericht 1979, wird die Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid beschrieben, bei der $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (Dawsonit) zugesetzt wird. Hierdurch soll die Hitzestabilität verbessert werden, jedoch werden auch nach diesem Verfahren keine befriedigenden thermischen Stabilitäten erzielt.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Halogen enthaltende thermoplastische Harzzusammensetzung mit einer verbesserten thermischen Stabilität zu schaffen.

Es wurde nun gefunden, daß dieses Ziel erfindungsgemäß erreicht werden kann mit einer Halogen enthaltenden thermoplastischen Harzzusammensetzung, umfassend ein Halogen enthaltendes thermoplastisches Harz (A), eine Metallseife (B) und ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat (C), die eine deutlich verbesserte thermische Stabilität aufweist und dadurch gekennzeichnet ist, daß das Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat (C) einen Ethylengehalt im Bereich von 20 bis 75 Mol.-%, einen Verseifungsgrad von nicht weniger als 50 Mol.-%, einen Aschegehalt von nicht mehr als 300 ppm und einen Alkalimetallgehalt von nicht mehr als 200 ppm aufweist, und daß die Harzzusammensetzung außerdem enthält eine feste Lösung (D) vom Hydrotalcit-Typ der allgemeinen Formel



65 worin bedeuten:

M_1^{2+} ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe Mg, Ca, Sr und Ba,
 M_2^{2+} ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe Zn, Cd, Pb und Sn,



M^{3+} ein trivalentes Metall,
 A^{n-} ein Anion mit der Valenz n und
 $x, y, 1, y, 2$ und m jeweils positive Zahlen in den jeweiligen Bereichen

$0 < x \leq 0,5$
 $0,5 < y \leq 1$
 $0,5 < y \leq 1$ und
 $0 \leq m < 2$

wobei die Mengenanteile von (B), (C) und (D), bezogen auf 100 Gew.-Teile von (A), jeweils betragen

0,1 bis 5 Gew.-Teile
 0,1 bis 5 Gew.-Teile und
 0,01 bis 5 Gew.-Teile.

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend näher beschrieben.

Beispiele für das erfindungsgemäß verwendbare, Halogen enthaltende thermoplastische Harz (A) sind Polyvinylchloridharz, Polyvinylidenchloridharz, chloriertes Polyethylen, chloriertes Polypropylen, chloriertes Ethylen/Vinylacetat-Copolymer und chlorsulfoniertes Polyethylen. Besonders vorteilhaft sind Harze vom Polyvinylchlorid-Typ, d. h. Vinylchlorid-Homopolymere und Copolymere von Vinylchlorid mit anderen Comonomeren.

Beispiele für die erfindungsgemäß verwendbare Metallseife (B) sind die Salze höherer Fettsäuren, von Harzsäure, Naphthensäure und dgl. von Metallen der Gruppe II des Periodischen Systems der Elemente. Beispiele für geeignete Metalle der Gruppe II sind Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink, Cadmium und dgl. Besonders vorteilhaft sind die Salze von höheren Fettsäuren, wie Stearinsäure, Laurinsäure, Rizinolsäure und dgl. mit Zink, Magnesium, Calcium, Barium oder Cadmium. Besonders wirksam sind insbesondere die Zinksalze und deshalb ist es bevorzugt, mindestens zum Teil ein Zinksalz einer höheren Fettsäure zu verwenden. Obgleich die obengenannten Metallseifen einzeln verwendet werden können, kann ein noch größerer stabilisierender Effekt erzielt werden bei Verwendung von zwei oder mehr derselben in Kombination.

Als das obengenannte Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat (C) wird erfindungsgemäß ein Copolymeres mit einem Ethylengehalt von 20 bis 75 Mol-% und einem Verseifungsgrad seiner Vinylacetateinheit von nicht weniger als 50 Mol-% verwendet.

Ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat, dessen Zusammensetzung außerhalb des obengenannten Bereiches liegt, verleiht nicht den gewünschten Grad der Verbesserung der thermischen Stabilität des Halogen enthaltenden thermoplastischen Harzes (A). Es sei darauf hingewiesen, daß, vorausgesetzt, daß die Copolymer-Hydrolysat-Zusammensetzung von dem obengenannten Bereich nicht abweicht, (A) außerdem noch weitere Comonomereinheiten in einem geringen Mengenanteil enthalten kann.

Das Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat (C) kann im allgemeinen hergestellt werden durch Hydrolysieren (Verseifen) eines Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren mit Hilfe eines Alkali-Katalysators. Die industriellen Wässer und Reagentien, die im allgemeinen verwendet werden, enthalten jedoch Metallsalze als Verunreinigungen und der Verseifungskatalysator (ein Alkalimetallhydroxid) bleibt nach der Reaktion als Alkalimetallacetat zurück, was zur Folge hat, daß diese Verunreinigungen und Alkalimetallacetat die Neigung haben, in dem durch Ausfällung oder Filtration von dem verseiften Reaktionsgemisch abgetrennten verseiften Copolymeren enthalten zu sein. Obgleich sie von verschiedenen Faktoren, wie z. B. dem Ethylengehalt des Harzes, dem Verseifungsgrad, den Verseifungsreaktionsbedingungen und dgl. abhängen, betragen die Aschegehalte und Alkalimetallgehalte des so erhaltenen Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysats in der Regel etwa 5000 bis etwa 50 000 ppm bzw. etwa 4000 bis etwa 40 000 ppm.

Unter dem hier verwendeten Ausdruck "Aschegehalt" ist ein Wert zu verstehen, der wie folgt ermittelt wird:

Das Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat wird getrocknet, in eine Platin-Verdampfungsschale eingeführt und mittels einer elektrischen Heizeinrichtung und eines Gasbrenners verkohlt (carbonisiert). Die das verkohlte (carbonisierte) Harz enthaltende Schale wird dann in einen Elektroofen von 400°C gestellt. Die Ofentemperatur wird dann auf 700°C erhöht, bei der innerhalb eines Zeitraums von 3 Stunden eine gründliche Veraschung stattfindet. Die die Aschen enthaltende Schale wird aus dem Ofen herausgenommen, 5 Minuten lang abkühlen gelassen und weitere 25 Minuten lang in einem Exsikkator stehen gelassen. Schließlich werden die Aschen genau ausgewogen.

Der hier verwendete Ausdruck "Alkalimetallgehalt" steht für einen Wert, der wie folgt ermittelt wird:

Nachdem das Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat wie zur Bestimmung des Aschegehaltes beschrieben verascht worden ist, werden die Aschen in einer wäßrigen Chlorwasserstoffsäurelösung unter Erwärmen gelöst und die Lösung wird der Atomabsorptionsspektrometrie unterworfen.

Das Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat (C), das erfindungsgemäß verwendet wird, hat einen Aschegehalt, bestimmt nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren, von nicht mehr als 300 ppm, insbesondere von nicht mehr als 50 ppm, und, zur Erzielung noch besserer Ergebnisse, von besonders bevorzugt nicht mehr als 20 ppm, und sein Alkalimetallgehalt, ebenfalls bestimmt nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren, beträgt nicht mehr als 200 ppm, insbesondere nicht mehr als 35 ppm und, zur Erzielung noch besserer Ergebnisse, besonders bevorzugt nicht mehr als 5 ppm. Je niedriger der Aschegehalt und der Alkalimetallgehalt sind, um so ausgeprägter ist die Wirkung auf die thermische Stabilität, insbesondere in bezug auf die Verhinderung der anfänglichen Verfärbung. Die Asche- und Alkalimetallgehalte sind vorzugsweise so niedrig wie möglich innerhalb der jeweils oben angegebenen Bereiche, aufgrund verschiedener Beschränkungen, die in bezug auf die Reinigung bei der kommerziellen Produktion bestehen, betragen die praktischen unteren Grenzwerte jedoch



etwa 1 ppm für Aschen und etwa 0,5 ppm für Alkalimetall.

Das obengenannte, an Asche und Alkalimetall arme Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat (C) kann wie folgt hergestellt werden:

Pulver, Körnchen oder Pellets des bei der beschriebenen Verseifungsreaktion erhaltenen Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolyсата werden mit einer wäßrigen Lösung einer Säure, vorzugsweise einer schwachen Säure, gründlich gewaschen, um das für den Aschegehalt und den Gehalt an Alkalimetall verantwortliche Salz zu entfernen, und dann werden sie vorzugsweise mit Wasser gespült, um die von dem Harz absorbierte Säure zu entfernen, und getrocknet.

Bei dem Wasser, das vorstehend und nachstehend zur Herstellung einer wäßrigen Lösung der Säure und zum Spülen verwendet wird, handelt es sich um entionisiertes Wasser.

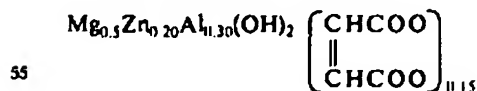
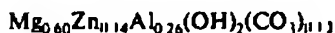
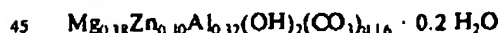
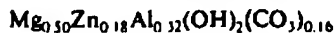
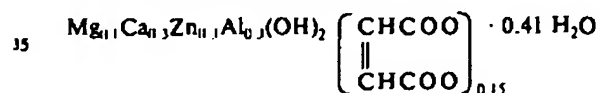
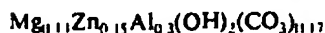
Beispiele für die obengenannte schwache Säure, die erfindungsgemäß verwendet werden kann, sind Essigsäure, Propionsäure, Glycolsäure, Milchsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Benzoesäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und dgl. Im allgemeinen ist eine schwache Säure mit einem pKa-Wert von nicht weniger als 3,5 bei 25° bevorzugt.

Nach Durchführung der obengenannten Behandlung mit einer schwachen Säure und vor oder nach dem Spülen mit Wasser wird vorzugsweise eine weitere Behandlung mit einer verdünnten wäßrigen Lösung einer starken Säure, beispielsweise einer organischen Säure mit einem pKa-Wert von nicht mehr als 2,5 bis 25° C, wie Oxalsäure, Maleinsäure und dgl., oder einer Mineralsäure, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und dgl., durchgeführt. Durch diese Behandlung mit einer starken Säure kann das Alkalimetall noch wirksamer entfernt werden.

Bezüglich der vorstehend angegebenen allgemeinen Formel für die Verbindung (D) gilt, daß Mg und Ca bevorzugte Vertreter für M_1^{2+} und Zn und Cd bevorzugte Vertreter für M_2^{2+} sind. Beispiele für M_1^{3+} sind Al, Bi, In, Sb, B, Ga und Ti, wobei unter ihnen Al für die praktische Verwendung besonders geeignet ist.

Das Anion A^{n-} umfaßt unter anderem CO_3^{2-} , OH^- , HCO_3^- , das Salicylation, das Citration, das Tartration, das Maleation, NO_3^- , J^- ($\text{OOC}-\text{COO}$) $^{2-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Unter diesen sind CO_3^{2-} und OH^- bevorzugt.

Die Verbindung (D) kann mit einer höheren Fettsäure, einem anionischen oberflächenaktiven Agens, einem Silankuppler, einem Titanat-Kuppler, einem Glycerinfettsäureester oder dgl. oberflächenbehandelt sein. Spezifische Beispiele für eine solche feste Lösung sind:



Während erfindungsgemäß die Zugabe von (B), (C) und (D) zu (A) bereits wirksam ist zur Erzielung der gewünschten Effekte, können noch ausgeprägtere Effekte erzielt werden, wenn einer oder mehr bekannte Stabilisatoren für Halogen enthaltende thermoplastische Harze zusätzlich verwendet werden.

So kann die kombinierte Verwendung mindestens einer Verbindung (E), die ausgewählt wird aus der Gruppe der β -Diketonverbindungen, der organischen Phosphorsäureester und der Aminocarbonsäureverbindungen, zu einer deutlichen Verbesserung des Effekts zur Verhinderung der anfänglichen Verfärbung führen. Außerdem kann die Zugabe mindestens einer Verbindung (F), die ausgewählt wird aus der Gruppe der Phenolderivate und der Epoxyverbindungen, zu einer deutlichen Verbesserung des Effekts zur Verhinderung des Schwarzwerdens führen. Die Verwendung mindestens einer Verbindung (E) plus mindestens einer Verbindung (F) ist daher vom



praktischen Standpunkt aus betrachtet sehr vorteilhaft.

Spezifische Beispiele für diese Verbindungen (E) und (F) sind nachstehend angegeben.

Verbindung (E)

Die obengenannten β -Diketonverbindungen umfassen unter anderem Dibenzoylmethan, Benzoylacetone, Tribenzoylmethan, Diacetylacetobenzol, Stearoylacetophenon, Palmitoylacetophenon, Lauroylacetophenon, p-Methoxystearoylacetophenon, Stearoylbenzoylmethan, Acetoessigsäureester, Acetylacetone, 1,1-Diacetylacetone, Triacetylacetone, Stearoylacetone, Palmitoylacetone, Lauroylacetone, Stearoyloctanon, Heptan-2,4-dion, Decan-2,4-dion, Ethylnonan-2,4-dioncarboxylat, 8-Methylnona-7-en-2,4-dion, 1-Benzoyloctan-2-on, 2-Methyldecan-2-en-6,8-dion, Methylen-2,2'-bis-(cyclohexan-1,3-dion), 1,4-Diphenylbutan-1,3-dion, 1-Phenyl-2-allyl-1,3-butan-2-dion, Benzoylacetalddehyd, 2-Methyl-2-acetylacetaldehyd, Dehydroessigsäure und Dehydroacetate.

Die obengenannten organischen Phosphorsäureester umfassen unter anderem Triarylphosphite, wie Triphenylphosphit, Tris(p-nonylphenyl)phosphit und dgl.; Alkylarylphosphite, wie Monoalkyldiphenylphosphite, z. B. Diphenylisooctylphosphit, Diphenylisodecylphosphit und dgl.; und Dialkylmonophenylphosphite, wie Phenyl-diisooctylphosphit, Phenyl-diisodecylphosphit und dgl.; und Trialkylphosphite, wie Triisooctylphosphit, Tristearylphosphit und dgl.

Beispiele für die obengenannten Aminocarbonsäureverbindungen sind unter anderem Aminocarbonsäureverbindungen, wie Glycin, Alanin, Lysin, Tryptophan, Acetylglutaminsäure, Acetylphenylalanin, Acetylmethionin, Pyrrolidincarbonsäure, β -Aminocrotonsäure, α -Aminoacrylsäure, α -Aminoadipinsäure und dgl.; und die entsprechenden Ester. Die Alkoholkomponenten dieser Ester umfassen unter anderem Monohydroxyalkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropylalkohol, Butanol, α -Ethylhexanol, Octanol, Isooctylalkohol, Laurylalkohol, Stearylalkohol und dgl.; sowie Polyhydroxyalkohole, wie Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Diglycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und dgl.

Verbindung (F)

Zu Beispielen für die obengenannten Phenolderivate gehören unter anderem 2,5-Di-t-butylhydrochinon, 2,6-Di-t-butyl-p-kresol, 4,4'-Thiobis-(3-methyl-6-t-butylphenol), 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-t-butylphenol), Tetraakis[methylen-3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat]methan, Octadecyl-3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat, 4,4'-Thiobis-(6-t-butylphenol)N,N'-hexamethylenbis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamid) und dgl.

Zu den obengenannten Epoxyverbindungen gehören unter anderem verschiedene tierische oder pflanzliche Öle, wie epoxidiertes Sojabohnenöl, epoxidiertes Leinsamenöl, epoxidiertes Fischöl, epoxidiertes Rindertalgöl und dgl.; epoxidierte Fettsäureester, wie epoxidiertes Methylstearal, epoxidiertes Butylstearat und dgl.; epoxidierte alicyclische Verbindungen, wie epoxidiertes Butyltetrahydrophthalat, epoxidiertes Octyltetrahydrophthalat und dgl.; Glycidyläther oder -ester, wie z. B. Bisphenol A-diglycidyläther, Glycidylmethacrylat und sein Polymeres und dgl.; und Epoxy-enhaltende hohe Polymere, wie epoxidiertes Polybutadien, epoxidiertes Acrylnitril-Butadien-Kautschuk und dgl.

Die Mengenanteile, in denen die obengenannten verschiedenen Komponenten, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Halogen enthaltenden thermoplastischen Harzes (A), verwendet werden, sind folgende:

Metallseife (B): 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 4 Gew.-Teile;

Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat (C): 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 4 Gew.-Teile;

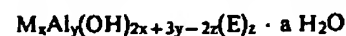
Verbindung (D): 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-Teile;

Verbindung (E): 0 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 5 und, zur Erzielung noch besserer Ergebnisse, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-Teile;

Verbindung (F): 0 bis 5, vorzugsweise 0,01 bis 5 und, zur Erzielung noch besserer Ergebnisse, insbesondere 0,01 bis 4 Gew.-Teile.

Wenn eine der Komponenten (B), (C) und (D) fehlt oder der Mengenanteil einer dieser Komponenten, bezogen auf die Komponente (A), von dem obengenannten Bereich abweicht, kann der gewünschte Grad der Verbesserung in bezug auf die thermische Stabilität kaum erzielt werden.

Der erfindungsgemäßen Halogen enthaltenden thermoplastischen Harzzusammensetzung können außerdem, falls erforderlich, verschiedene Zusätze einverleibt werden, die bekannt sind für die Einarbeitung in Halogen enthaltende thermoplastische Harzzusammensetzungen, beispielsweise Weichmacher, Farbstoffe und Pigmente, Füllstoffe, Gleitmittel (Schmiermittel), Antistatistikmittel, oberflächenaktive Agentien, Chelatbildner, Verstärkungsmaterialien, Schaumbildner, Mittel zur Verbesserung der Schlagfestigkeit (Ethylen/Vinylacetat-Copolymer, Acryl-Copolymer, ABS-Harz, MBS-Harz und dgl.) und dgl. Es ist auch möglich, Antioxidationsmittel, UV-Absorber und weitere Hilfsstabilisatoren (wie Polyole, Hydrotalcit-Verbindungen der allgemeinen Formel



worin M für Mg, Ca oder Zn; E für CO_3 oder HPO_3 ; x, y und z jeweils für eine positive Zahl; und a für die Zahl 0 oder eine positive Zahl stehen) einzuarbeiten. Außerdem können innerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung, sofern sie den Zielen der Erfindung nicht entgegenstehen, auch andere thermoplastische Harze der erfindungsgemäßen, Halogen enthaltenden thermoplastischen Harzzusammensetzung einverleibt werden.

Gebräuchlich ist insbesondere die Zugabe eines Weichmachers. So können beispielsweise Phthalsäureester,



aliphatische dibasische Säureester, Trimellithsäureester, Phosphatester, Fettsäureester, Epoxyweichmacher, Polyesterweichmacher, chloriertes Paraffin und ähnliche Weichmacher in geeigneten Mengenverhältnissen, bezogen auf das Halogen enthaltende thermoplastische Harz (A), zugegeben werden.

Als Schmelzformverfahren, das mit der erfindungsgemäßen Halogen enthaltenden thermoplastischen Harzzusammensetzung kompatibel ist, können beispielsweise genannt werden das Kalandrieren, das Extrusionsformen, das Injektionsformen (Spritzformen), das Blasformen und andere Verfahren.

Erfindungsgemäß kann die thermische Stabilität (die Stabilität gegen anfängliche Verfärbung, gegen Verfärbung beim Altern und gegen Schwarzwerden) des Halogen enthaltenden thermoplastischen Harzes (A) deutlich verbessert werden durch Zugabe der Metallseife (B), des Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysats (C) und der Verbindung (D), vorzugsweise zusammen mit der Verbindung (E) oder (F) oder der Verbindungen (E) und (F) in den angegebenen Mengen. Was die Rollen angeht, die diese Zusätze spielen, so wird angenommen, daß die Metallseife (B) als Stabilisator wirkt und daß das Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat (C), die Verbindung (D), die Verbindung (E) und die Verbindung (F) als Hilfsstabilisatoren wirken.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist kein Ausplattierungsphänomen während des Kalandrierens auf und erlaubt das Extrusionsformen im Langzeitbetrieb. Darüber hinaus sind die resultierenden Formkörper frei von einer Verfärbung.

Die vorliegende Erfindung ist daher ein bemerkenswerter Beitrag zur Weiterentwicklung des Standes der Technik, insbesondere in der industriellen Produktion, auf dem Gebiet des Formens von Polyvinylchlorid und anderen Halogen enthaltenden thermoplastischen Harzen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Alle darin angegebenen Teile und Prozentsätze beziehen sich, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht. Das darin verwendete Wasser ist stets entionisiertes Wasser.

Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat (C)

Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysate (C) wurden wie folgt hergestellt:

(C-0)

Ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymeres mit einem Ethylengehalt von 44 Mol-% wurde in Methanol gelöst unter Bildung einer 40%igen Lösung und es wurden 1000 Teile der Lösung in einen Druckreaktor eingeführt, in dem die Lösung unter Rühren auf 110°C erhitzt wurde. Dann wurden 40 Teile einer 6%igen Lösung von Natriumhydroxid in Methanol und 2500 Teile Methanol kontinuierlich in den Reaktor eingeführt und die Hydrolysereaktion wurde 2,5 Stunden lang durchgeführt, wobei das als Nebenprodukt gebildete Methylacetat und das überschüssige Methanol aus dem Reaktionssystem kontinuierlich abdestilliert wurden. Das Verfahren ergab ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat mit einem Verseifungsgrad der Vinylacetateinheiten von 99,5 Mol-%.

Nach Beendigung der Hydrolysereaktion wurden 450 Teile 30%iges wäßriges Methanol eingeführt und das überschüssige Methanol wurde abdestilliert, wobei man eine 39%ige Lösung in Wasser/Methanol (3/7) erhielt.

Diese bei 50°C gehaltene Lösung wurde durch eine Düse (Durchmesser der Öffnung 4 mm) in ein Wasser/Methanol (9/1)-Koagulationsbad zu Strängen geformt (100 mm breit, 4000 mm lang, 100 mm tief; bei 5°C gehalten) in einer Rate von 1,5 l/h. Nach der Koagulation wurden die Stränge von einer Rolle, die auf einer Seite des Koagulationsbades angeordnet war, mit einer linearen Geschwindigkeit von 2 m/min aufgenommen und mit einer Schneideeinrichtung zu weißen porösen Pellets mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Länge von 4 mm zerschnitten.

Die obigen Pellets aus dem Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat wiesen einen Aschegehalt von 7400 ppm und einen Natriummetallgehalt von 4800 ppm auf.

Dieses Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat wird nachstehend als (C-0) bezeichnet.

(C-1)

In 300 Teile einer 0,3%igen wäßrigen Essigsäurelösung wurden zum Waschen unter Rühren 100 Teile der obigen Pellets (C-0) 1 Stunde lang bei 30°C eingetaucht. Dieses Verfahren (Behandlung mit einer schwachen Säure) wurde zweimal wiederholt. Dann wurde die Aufschlämmung filtriert und es wurden erneut 300 Teile Wasser zu den Pellets zugegeben. Die resultierende Aufschlämmung wurde 1 Stunde bei 30°C gerührt. Dieses Spülen wurde dreimal wiederholt und die gespülten Pellets wurden getrocknet.

Die oben erhaltenen gespülten Pellets aus Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat wiesen einen Aschegehalt von 6 ppm und einen Natriummetallgehalt von 2,7 ppm auf.

Dieses Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat wird nachstehend als (C-1) bezeichnet.

(C-2)

Vor Durchführung des vorstehend beschriebenen Spülverfahrens wurden die mit einer schwachen Säure wie oben angegeben gewaschenen (C-1)-Pellets einer Behandlung mit einer starken Säure unterzogen unter Verwendung von 230 Teilen einer 0,003%igen wäßrigen Lösung von Phosphorsäure unter Rühren bei 30°C für 1 Stunde und dann wurden sie drei Spülcyclen wie im Falle der Herstellung von (C-1) unterworfen, danach wurden sie getrocknet.

Die resultierenden Pellets aus Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat wiesen einen Aschegehalt von



10 ppm und einen Natriummittelgehalt von 1,4 ppm auf.

Dieses Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat wird nachstehend als (C-2) bezeichnet.

(C-3)

Die Pellets (C-0) wurden auf die gleiche Weise wie bei der Herstellung von (C-1) beschrieben gewaschen, wobei diesmal jedoch die Anzahl der Waschzyklen vermindert wurde, wobei man Pellets aus einem Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat mit einem Aschegehalt von 41 ppm und mit einem Natriummittelgehalt von 26 ppm erhielt. Dieses Hydrolysat wird nachstehend als (C-3) bezeichnet.

(C-4)

Die oben erwähnten Pellets (C-0) wurden auf die gleiche Weise wie für die Herstellung von (C-1) beschrieben gewaschen, wobei diesmal die Essigsäurekonzentration des schwachen Säurebades herabgesetzt wurde, wobei man Pellets aus einem Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat mit einem Aschegehalt von 240 ppm und einem Natriummittelgehalt von 170 ppm erhielt. Dieses Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat wird nachstehend als (C-4) bezeichnet.

(C-5)

Zu einer gemischten Lösung von 1950 Teilen Methanol, 925 Teilen Wasser, 182 Teilen Natriumhydroxid und 38 Teilen Aceton wurden 1124 Teile eines suspensions-polymerisierten Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren (Ethylengehalt 71 Mol-%, Wassergehalt 11,0%) zugegeben und die Hydrolysereaktion wurde 3 Stunden lang bei 30°C durchgeführt und dann wurde sie weitere 3 Stunden lang bei 35°C durchgeführt unter konstantem Rühren. Die resultierende Aufschlammung wurde zentrifugiert.

Dann wurden 100 Teile des so abgetrennten Copolymer-Hydrolysats mit 300 Teilen einer 1%igen wäßrigen Essigsäurelösung gemischt und 1 Stunde lang bei 30°C gerührt. Dieses Waschverfahren wurde zweimal wiederholt.

Dann wurde die Aufschlammung filtriert und das resultierende Polymere wurde in 300 Teile einer 0,5%igen wäßrigen Phosphorsäurelösung eingetaucht und 1 Stunde lang bei 30°C gerührt. Dieses Verfahren zum Waschen mit einer starken Säure wurde einmal durchgeführt.

Die Aufschlammung wurde dann filtriert und das resultierende Harz wurde mit 300 Teilen Wasser gemischt und 1 Stunde lang bei 30°C gerührt. Dieses Spülverfahren wurde dreimal wiederholt, danach wurde das Harz im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Das resultierende Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat wies einen Verseifungsgrad von 61,2 Mol-%, einen Aschegehalt von 15 ppm und einen Natriummittelgehalt von 4,0 ppm auf.

Dieses Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat wird nachstehend als (C-5) bezeichnet.

Die Versuche zur Bestimmung der Aschegehalte und Natriummittelgehalte wurden wie folgt durchgeführt:

Bestimmung des Aschegehaltes

Etwa 80 g jeder getrockneten Probe wurden genau ausgewogen und ein Teil davon (etwa 10 g) wurde in eine geeichte Platin-Verdampfungsschale eingebracht und mit einer elektrischen Heizvorrichtung verkohlt (carbonisiert). Dieses Verfahren wurde mit Portionen von etwa 10 g der Probe wiederholt. Schließlich wurde die verkohlte (carbonisierte) Probe in der Flamme eines Gasbrenners verascht, bis kein Rauch mehr auftrat.

Die obengenannte Platin-Verdampfungsschale wurde in einen Elektroofen von etwa 400°C gestellt und die Ofentemperatur wurde allmählich auf 700°C erhöht, während die Schale größtenteils mit einem Porzellan-Tiegeldeckel abgedeckt war. Diese Temperatur wurde 3 Stunden lang aufrechterhalten zur vollständigen Veraschung und dann wurde die Schale aus dem Ofen herausgenommen und 5 Minuten lang abkühlen gelassen. Sie wurde weitere 25 Minuten lang in einem Exsikkator stehengelassen und die Asche wurde genau ausgewogen.

Bestimmung des Natriummittelgehaltes

Etwa 10 g jeder getrockneten Probe wurden genau in einen Platin-Schmelztiegel eingewogen und auf die gleiche Weise wie vorstehend beschrieben verascht. Der Platin-Schmelztiegel wurde mit 2 ml einer Chlorwasserstoffsäure von spezieller Reagens-Qualität und 3 ml Wasser beschickt und die Probe wurde durch Erhitzen mit einer elektrischen Heizvorrichtung aufgelöst. Unter Verwendung von Wasser wurde die Lösung in einen 50-ml-Meßkolben gespült und es wurde weiteres Wasser zugegeben zum Auffüllen bis zur Markierungslinie zur Herstellung einer Probe für die Atomabsorptionsspektrometrie.

Unter Verwendung einer getrennt hergestellten Standardlösung (1 ppm Natriummittel, etwa 0,5 N HCl) als Blindprobe wurde die Atomabsorptionsspektrometrie durchgeführt und die Menge Natriummittel wurde aus dem Absorptionsverhältnis ermittelt. Die Instrumentenparameter waren folgende:

Instrument: Hitachi Modell 180-30 Atomabsorption/Flammenspektrophotometer

Wellenlänge: 589,0 nm

Flamme: Acetylen/Luft



Verbindung (D)

Als Beispiele für die Verbindung (D) wurden die folgenden Verbindungen verwendet:

- (D-1): $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}_{0,3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,15} \cdot 0,45 \text{ H}_2\text{O}$
- (D-2): $\text{Mg}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Al}_{0,3}(\text{OH})_2 \left[\begin{array}{c} \text{CHCOO} \\ \parallel \\ \text{CHCOO} \end{array} \right]_{0,15} \cdot 0,41 \text{ H}_2\text{O}$
- (D-3): $\text{Mg}_{0,50}\text{Pd}_{0,20}\text{Al}_{0,30}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,1} \cdot 0,52 \text{ H}_2\text{O}$
- (D-4): $\text{Mg}_{0,50}\text{Zn}_{0,20}\text{Al}_{0,30}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,30}$

Als Verbindungen (D'), ähnlich den obengenannten Verbindungen (D), die jedoch nicht die erfindungsgemäß vorgeschriebenen Anforderungen erfüllten, wurden die folgenden Verbindungen verwendet:

- (D'-1): $\text{Mg}_5\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$
- (D'-1): $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$
- (D'-3): $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$
- (D'-4): $\text{Mg}_{0,10}\text{Al}_{0,60}\text{Al}_{0,30}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,15} \cdot 0,48 \text{ H}_2\text{O}$

Verbindung (E)

Als Beispiele für die Verbindung (E) wurden die folgenden Verbindungen verwendet:

- (E-1): 1,4-Butandiol-bis- β -aminocarbonat
- (E-2): Dehydroessigsäure
- (E-3): Diphenylisodecylphosphat

Verbindung (F)

Als Beispiele für die Verbindung (F) wurden die folgenden Verbindungen verwendet:

- (F-1): Tetrakis[methylen-3-(3',5'-di-*t*-dibutyl-4'-hydroxyphenyl)propionat]methan
(Irganox 1010 der Firma Ciba-Geigy)
- (F-2): Bisphenol A-diglycidyläther

Beispiele 1 bis 8; Vergleichsbeispiele 1 bis 9

- | | | |
|----|---|---------------------------|
| 45 | — Polyvinylchlorid mit einem Polymerisationsgrad von 800 (A) | 100 Teile |
| | — Dioctylphthalat (Weichmacher) | 20 Teile |
| | — Calciumstearat (B) | 1 Teil |
| | — Zinkstearat (B) | 1 Teil |
| 50 | — Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat (C), wie nachstehend angegeben | wie nachstehend angegeben |
| | — Verbindung (D), wie nachstehend angegeben | wie nachstehend angegeben |
| | — Verbindung (E), wie nachstehend angegeben | wie nachstehend angegeben |
| | — Verbindung (F), wie nachstehend angegeben | wie nachstehend angegeben |

35 Die obige Zusammensetzung wurde vorläufig gemischt und dann unter Verwendung einer 15,24 cm (6 inch) (Durchmesser) \times 30,48 cm (12 inch)-Walze 5 Minuten lang bei 170°C durchgeknetet unter Bildung einer 0,5 mm dicken Folie.

60 Aus dieser Folie wurde ein 50 mm \times 60 mm großes Teststück herausgeschnitten und in einem Gear-Ofen bei 180°C belassen, um seine thermische Beständigkeit zu testen.

Die erzielten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I angegeben. Die Bewertung der thermischen Beständigkeit wurde unter Anwendung der folgenden Neun-Punkte-Bewertungsskala vorgenommen:

- 1: farblos
- 65 2: blaß rosa oder blaßgelb
- 3: blaß orange
- 4: hellrosa
- 5: hell orange



6: gelb-orange
 7: orange
 8: schwarze Flecken
 9: schwarz

Beispiel 1

5

(C) Komponente: (C-1), 0,5 Teile
 (D) Komponente: (D-1), 0,3 Teile

10

Beispiel 2

(C) Komponente: (C-1), 0,5 Teile
 (D) Komponente: (D-2), 0,3 Teile

15

Beispiel 3

(C) Komponente: (C-1), 0,5 Teile
 (D) Komponente: (D-3), 0,3 Teile

20

Beispiel 4

(C) Komponente: (C-1), 0,5 Teile
 (D) Komponente: (D-4), 0,3 Teile

25

Beispiel 5

(C) Komponente: (C-1), 0,5 Teile
 (D) Komponente: (D-1), 0,3 Teile
 (F) Komponente: (F-1), 0,1 Teil

30

Beispiel 6

(C) Komponente: (C-1), 0,5 Teile
 (D) Komponente: (D-4), 0,3 Teile
 (E) Komponente: (E-1), 0,3 Teile
 (F) Komponente: (F-1), 0,1 Teil

35

Beispiel 7

(C) Komponente: (C-1), 0,5 Teile
 (D) Komponente: (D-1), 0,3 Teile
 (E) Komponente: (E-2), 0,3 Teile
 (F) Komponente: (F-1), 0,1 Teil

40

Beispiel 8

45

(C) Komponente: (C-1), 0,5 Teile
 (D) Komponente: (D-1), 0,3 Teile
 (E) Komponente: (E-3), 0,3 Teile
 (F) Komponente: (F-2), 0,5 Teile

50

Vergleichsbeispiel 1

(C) Komponente: nicht zugegeben
 (D) Komponente: (D-1), 0,3 Teile
 (E) Komponente: nicht zugegeben
 (F) Komponente: nicht zugegeben

55

Vergleichsbeispiel 2

60

(C) Komponente: (C-1), 0,5 Teile
 (D) Komponente: nicht zugegeben
 (E) Komponente: nicht zugegeben
 (F) Komponente: nicht zugegeben

65

Vergleichsbeispiel 3

(C) Komponente: nicht zugegeben



- (D) Komponente: nicht zugegeben
 (E) Komponente: (E-1), 0,3 Teile
 (F) Komponente: (F-1), 0,1 Teil

5 Vergleichsbeispiel 4

- (C) Komponente: (C-1), 0,5 Teile
 (D') Komponente: (D'-1), 0,3 Teile
 (E) Komponente: nicht zugegeben
 10 (F) Komponente: nicht zugegeben

Vergleichsbeispiel 5

- (C) Komponente: (C-1), 0,5 Teile
 15 (D') Komponente: (D'-2), 0,3 Teile
 (E) Komponente: nicht zugegeben
 (F) Komponente: nicht zugegeben

Vergleichsbeispiel 6

- 20 (C) Komponente: (C-1), 0,5 Teile
 (D') Komponente: (D'-3), 0,3 Teile
 (E) Komponente: nicht zugegeben
 (F) Komponente: nicht zugegeben

25 Vergleichsbeispiel 7

- (C) Komponente: (C-1), 0,5 Teile
 (D') Komponente: (D'-4), 0,3 Teile
 30 (E) Komponente: nicht zugegeben
 (F) Komponente: nicht zugegeben

Vergleichsbeispiel 8

- 35 (C) Komponente: (C-1), 0,5 Teile
 (D') Komponente: (D'-1), 0,3 Teile
 (E) Komponente: nicht zugegeben
 (F) Komponente: (F-1), 0,1 Teil

40 Vergleichsbeispiel 9

- (C) Komponente: (C-1), 0,5 Teile
 (D') Komponente: (D'-4), 0,3 Teile
 (E) Komponente: (E-1), 0,3 Teile
 45 (F) Komponente: (F-1), 0,1 Teil

Beispiele 9 bis 17

50 Unter Verwendung der folgenden Formulierungen wurden Folien hergestellt und auf ihre thermische Stabilität getestet in im übrigen auf gleiche Weise wie in den Beispielen 1 bis 8.

- | | |
|---|---------------------------|
| — Polyvinylchlorid mit einem Polymerisationsgrad = 800 (A) | 100 Teile |
| — Dioctylphthalat (Weichmacher) | 20 Teile |
| — Bariumstearat (B) | 1 Teil |
| 55 — Zinklaurat (B) | 1 Teil |
| — Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat (C), wie nachstehend angegeben | wie nachstehend angegeben |
| — Verbindung (D), wie nachstehend angegeben | wie nachstehend angegeben |
| 60 — Verbindung (E), wie nachstehend angegeben | wie nachstehend angegeben |
| — Verbindung (F), wie nachstehend angegeben | wie nachstehend angegeben |

Die Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle I angegeben. Die Bewertung der thermischen Stabilität wurde auf die gleiche Weise wie oben vorgenommen unter Anwendung der gleichen Neun-Punkte-Bewertungsskala.

65 Beispiel 9

- (C) Komponente: (C-2), 1,0 Teil



(D) Komponente: (D-1), 0,4 Teile
(E) Komponente: nicht zugegeben
(F) Komponente: nicht zugegeben

Beispiel 10

5

(C) Komponente: (C-3), 1,0 Teil
(D) Komponente: (D-1), 0,4 Teile
(E) Komponente: nicht zugegeben
(F) Komponente: nicht zugegeben

10

Beispiel 11

(C) Komponente: (C-4), 1,0 Teil
(D) Komponente: (D-1), 0,4 Teile
(E) Komponente: nicht zugegeben
(F) Komponente: nicht zugegeben

15

Beispiel 12

20

(C) Komponente: (C-5), 2,5 Teile
(D) Komponente: (D-1), 0,5 Teile
(E) Komponente: nicht zugegeben
(F) Komponente: nicht zugegeben

25

Beispiel 13

(C) Komponente: (C-2), 1,5 Teile
(D) Komponente: (D-2), 0,5 Teile
(E) Komponente: nicht zugegeben
(F) Komponente: (F-1), 0,05 Teile

30

Beispiel 14

(C) Komponente: (C-3), 1,5 Teile
(D) Komponente: (D-3), 0,5 Teile
(E) Komponente: (E-1), 0,5 Teile
(F) Komponente: (F-1), 0,05 Teile

35

Beispiel 15

40

(C) Komponente: (C-2), 1,5 Teile
(D) Komponente: (D-1), 0,5 Teile
(E) Komponente: (E-2), 0,5 Teile
(F) Komponente: (F-1), 0,05 Teile

45

Beispiel 16

(C) Komponente: (C-3), 1,5 Teile
(D) Komponente: (D-2), 0,5 Teile
(E) Komponente: (E-3), 0,5 Teile
(F) Komponente: (F-1), 0,05 Teile

50

Beispiel 17

55

(C) Komponente: (C-4), 1,5 Teile
(D) Komponente: (D-3), 0,5 Teile
(E) Komponente: (E-3), 0,5 Teile
(F) Komponente: (F-2), 0,05 Teile

60

65



Beispiel 18

- | | | |
|---|---|-----------|
| | – Vinylidenchlorid/Methylacrylat-Copolymer (Methylacrylat-Gehalt 7 Mol-%) | 100 Teile |
| | – Dioctylphthalat (Weichmacher) | 20 Teile |
| 5 | – Calciumstearat (B) | 1 Teil |
| | – Zinkstearat (B) | 2 Teile |
| | – Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat (C-1) | 1 Teil |
| | – (D-1) | 0,3 Teile |
- 10 Die obige Zusammensetzung wurde zu einer 0,5 mm dicken Folie extrudiert und es wurde ein Teststück daraus in einem Gear-Ofen bei 170° C stehen gelassen, um ihre thermische Stabilität zu testen.
- Die Extrusionsformbedingungen waren folgende:
- 15 Extruder: 40 mm (Durchmesser)
 Schnecke: L/D 23, Kompressionsverhältnis 3,2
 Zylindertemperatur (maximal): 170° C
 Kopftemperatur: 170° C
- 20 Formtemperatur: 170° C

Die Ergebnisse sind ebenfalls in der folgenden Tabelle I angegeben.

Beispiel 19, Vergleichsbeispiele 10 bis 13

- 25 Das Verfahren des Beispiels 18 wurde wiederholt, wobei diesmal die Formulierung wie nachstehend angegeben variiert wurde. Die Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle I angegeben.

Beispiel 19

- 30 (C) Komponente: (C-1), 1,0 Teile
 (D) Komponente: (D-1), 0,3 Teile
 (E) Komponente: (E-1), 0,3 Teile
 (F) Komponente: (F-1), 0,1 Teile

35 Vergleichsbeispiel 10

- (C) Komponente: nicht zugegeben
 (D) Komponente: (D-1), 0,3 Teile
 40 (E) Komponente: nicht zugegeben
 (F) Komponente: nicht zugegeben

Vergleichsbeispiel 11

- 45 (C) Komponente: (C-1), 1,0 Teile
 (D) Komponente: nicht zugegeben
 (E) Komponente: nicht zugegeben
 (F) Komponente: nicht zugegeben

50 Vergleichsbeispiel 12

- (C) Komponente: nicht zugegeben
 (D) Komponente: nicht zugegeben
 (E) Komponente: (E-1), 0,3 Teile
 55 (F) Komponente: (F-1), 0,1 Teil

Vergleichsbeispiel 13

- (C) Komponente: (C-1), 1,0 Teile
 60 (D') Komponente: (D'-1), 0,3 Teile
 (E) Komponente: nicht zugegeben
 (F) Komponente: nicht zugegeben

65



Beispiel 20

– chloriertes Polyethylen (Cl-Gehalt 40%)	100 Teile	
– Dioctylphthalat (Weichmacher)	20 Teile	
– Vulkanisator vom Triazin-Typ	1 Teil	5
– Beschleuniger von Mercaptobenzothiazol-Typ	2 Teile	
– Calciumstearat (B)	1 Teil	
– Zinkstearat (B)	2 Teile	
– Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat (C-1)	1 Teil	10
– (D-1)	0,3 Teile	

Die obige Zusammensetzung wurde geformt (mit einer Walze geknetet bei 140°C, 5 Minuten; Vulkanisation: 160°C, 20 Minuten) zur Herstellung einer 1 mm dicken Folie.

Die Folie wurde in einem Gear-Ofen bei 170°C stehen gelassen, um ihre thermische Stabilität zu testen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in der folgenden Tabelle I angegeben. 15

Beispiel 21; Vergleichsbeispiele 14 bis 17

Unter Verwendung der folgenden Formulierungen wurden Folien auf im übrigen die gleiche Weise wie in Beispiel 20 hergestellt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle I angegeben. 20

Beispiel 21

(C) Komponente: (C-1), 1,0 Teile	25
(D) Komponente: (D-1), 0,3 Teile	
(E) Komponente: (E-1), 0,3 Teile	
(F) Komponente: (F-1), 0,1 Teil	

Vergleichsbeispiel 14 30

(C) Komponente: nicht zugegeben	
(D) Komponente: (D-1), 0,3 Teile	
(E) Komponente: nicht zugegeben	
(F) Komponente: nicht zugegeben	35

Vergleichsbeispiel 15

(C) Komponente: (C-1), 1,0 Teile	
(D) Komponente: nicht zugegeben	40
(E) Komponente: nicht zugegeben	
(F) Komponente: nicht zugegeben	

Vergleichsbeispiel 16

(C) Komponente: nicht zugegeben	45
(D) Komponente: nicht zugegeben	
(E) Komponente: (E-1), 0,3 Teile	
(F) Komponente: (F-1), 0,1 Teil	

Vergleichsbeispiel 17

(C) Komponente: (C-1), 1,0 Teile	
(D) Komponente: (D'-1), 0,3 Teile	
(E) Komponente: nicht zugegeben	55
(F) Komponente: nicht zugegeben	

60

65



Tabelle I

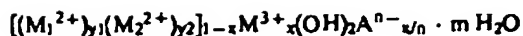
(Ergebnisse der Bewertung der thermischen Stabilität)

5		Zeit (min)									
		0	10	20	30	40	50	60	80	100	120
10	Beispiel										
	1	1-2	2	2	2	3	3	5	9		
	2	1-2	2	2	2	3	3	5	9		
	3	1-2	2	2	2	3	3	5	9		
	4	1-2	2	2	2	3	3	5	9		
15	5	1-2	2	2	2	3	3	3	5	9	
	6	1	1-2	1-2	2	2	3	3	5	9	
	7	1	1-2	1-2	2	2	3	3	5	9	
	8	1	1-2	1-2	2	2	3	3	5	9	
	Vergleichs-Beispiel										
20	1	1	9								
	2	1	2	3	3	9					
	3	1	2	8	9						
	4	4	4	5	5	5	5	6	9		
	5	4	4	5	5	5	5	6	9		
25	6	1-2	2	3	5	7	9				
	7	1-2	2	3	5	7	9				
	8	4	4	5	5	5	5	5	7	9	
	9	1	1-2	3	3	6	9				
	Beispiel										
30	9	1-2	2	2	2	2	3	3	5	8	9
	10	1-2	2	2	3	3	3	3	5	8	9
	11	2	2	3	3	5	5	5	6	8	9
	12	1-2	2	2	2	2	3	3	5	6	7
	13	1-2	2	2	2	2	2	3	5	6	7
35	14	1	1-2	2	2	2	2	3	5	6	7
	15	1	1-2	1-2	2	2	2	2-3	5	6	7
	16	1	1-2	2	2	2	2	3	5	6	7
	17	1-2	2	2	2-3	3	3	3	6	7	7
	Beispiel										
40	18	1-2	1-2	2	2	3	3	6	9		
	19	1	1	1-2	2	3	3	5	9		
45	Vergleichs-Beispiel										
	10	1	7-8	9							
	11	1	1-2	2	3	5	9				
	12	1	7	9							
	13	2	3	3	3	5	5	7	9		
50	Beispiel										
	20	1	1-2	2	2	3	3	6	9		
	21	1	1	2	2	3	3	5	9		
55	Vergleichs-Beispiel										
	14	1	7-8	9							
	15	1	1-2	2	3	7	9				
	16	1	7	9							
	17	2	3	3	3	5	5	7	9		

Patentansprüche

1. Halogen enthaltende thermoplastische Harzzusammensetzung, umfassend ein Halogen enthaltendes thermoplastisches Harz (A), eine Metallseife (B) und ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat (C), dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat (C) einen Ethylengehalt im Bereich von 20 bis 75 Mol-%, einen Verseifungsgrad von nicht weniger als 50 Mol-%, einen Aschegehalt von nicht mehr als 300 ppm und einen Alkalimetallgehalt von nicht mehr als 200 ppm aufweist, und daß die Harzzusammensetzung außerdem eine feste Lösung (D) vom Hydrotalcit-Typ der folgenden allgemeinen Formel enthält:





worin bedeuten:

M_1^{2+} ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe Mg, Ca, Sr und Ba,

M_2^{2+} ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe Zn, Cd, Pb und Sn,

M^{3+} ein trivalentes Metall,

A^{n-} ein Anion mit der Valenz n und

x, y1, y2 und m positive Zahlen in den jeweiligen Bereichen

$0 < x \leq 0,5$

$0,5 < y1 < 1$

$0,5 < y2 < 1$ und

$0 \leq m < 2$,

wobei die Mengenanteile von (B), (C) und (D), bezogen auf 100 Gew.-Teile von (A), jeweils 0,1 bis 5 Gew.-Teile,

0,1 bis 5 Gew.-Teile und

0,01 bis 5 Gew.-Teile betragen.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Halogen enthaltenden thermoplastischen Harz (A) um ein Polyvinylchloridharz handelt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Teil der Metallseife (B) eine Metallseife vom Zink-Typ ist.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat (C) einen Aschegehalt von nicht mehr als 50 ppm und einen Alkalimetallgehalt von nicht mehr als 35 ppm aufweist.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Hydrolysat (C) einen Aschegehalt von nicht mehr als 20 ppm und einen Alkalimetallgehalt von nicht mehr als 5 ppm aufweist.

6. Halogen enthaltende thermoplastische Harzzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich mindestens eine Verbindung (E), ausgewählt aus der Gruppe der β -Diketon-Verbindungen, der organischen Phosphorsäureester und Aminocarbonsäureverbindungen, umfaßt

wobei die Mengenanteile von (B), (C), (D) und (E), bezogen auf 100 Gew.-Teile von (A), jeweils betragen

0,1 bis 5 Gew.-Teile

0,1 bis 5 Gew.-Teile,

0,01 bis 5 Gew.-Teile und

0,05 bis 5 Gew.-Teile.

7. Halogen enthaltende thermoplastische Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich mindestens eine Verbindung (F), ausgewählt aus der Gruppe der Phenolderivate und Epoxyverbindungen, umfaßt

wobei die Mengenanteile von (B), (C), (D) und (F), bezogen auf 100 Gew.-Teile von (A), jeweils betragen

0,1 bis 5 Gew.-Teile

0,1 bis 5 Gew.-Teile,

0,01 bis 5 Gew.-Teile und

0,05 bis 5 Gew.-Teile.

8. Halogen enthaltende thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich mindestens eine Verbindung (F), ausgewählt aus der Gruppe der Phenolderivate und Epoxy-Verbindungen, umfaßt

wobei die Mengenanteile von (B), (C), (D), (E) und (F), bezogen auf 100 Gew.-Teile von (A), jeweils betragen

0,1 bis 5 Gew.-Teile

0,1 bis 5 Gew.-Teile,

0,01 bis 5 Gew.-Teile,

0,05 bis 5 Gew.-Teile und

0,05 bis 5 Gew.-Teile.



- Leerseite -